



УКРАЇНА

(19) UA $\leq n$, 13102

(13) CI

(5i)5 COI B 25/26

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КРИСТАЛІЧНИЙ ФОСФАТ АКВААМІНЦИНКУ ЯК СТИМУЛЯТОР РОСТУ КУКУРУДЗИ
ЛЮПИНУ БІЛОГО ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(20)94321983,02.06.93

(21)4893653/SU

(22)26.12.90

(24) 28.02.97

(46)28.02.97. Бюл. № 1

(56)Inorg. Chem. 1971. v.10. N8, P.1574-1578
Me Pherson G.Z., Well I.A., Kinnalrd I.K. "The
synthesis and properties of
diamminedinitratocobalt (II) and related
diammine complexes" (прототип).

(72) Копілевич Володимир Абрамович,
Щегров Леонід Миколайович, Войтенко
Лариса Владиславівна, Гафарова Альміра
Файзрахмановна (KZ), Бекметова Ніна Ху-
сайновна (KZ), Фоменко Веніамін Васильович
(73) Український державний аграрний
університет (UA)

(57) 1. Кристаллический фосфат акваамин-
цинка формулы

$(Zn_3(NH_3)_4(H_2O)(i-2XPO_4)_2 \cdot (0-1)H_2O$

в качестве стимулятора роста кукурузы и лю-
пина белого.

2. Способ получения кристаллического
фосфата акваэминцинка, заключающийся в
том, что кристаллический тетрагидрат
трехзамещенный фосфат цинка растворяют
в концентрированном водном растворе ам-
миака с последующим добавлением к
образовавшемуся раствору метанола, взято-
го в количестве (2,9-5,7) вес. частей из 1 вес.
часть оксида цинка, содержащегося в исход-
ном растворе, полученную смесь вы-
держивают до выделения кристаллического
осадка с последующим отделением и сушкой
осадка.

Винахід відноситься до нових хімічних
речовин координаційної будови, а саме до
акваамікатів цинку в твердому стані загаль-
ної формули $[Zn(NH_3)_n(H_2O)_m(PO_4)_2 \cdot xH_2O]$,
де $n = 1-4$; $m = 1-2$; $x = 0-1$, та до способу їх
отримання.

Вказані сполуки цинку у твердому стані,
їх властивості та спосіб одержання у
літературі не описані.

Фосфат акваамініцинку може ви-
користовуватись як біологічно активна спо-
лука, що містить одночасно макроелементи
фосфор, азот та мікроелемент цинк, для
прискорення розвитку рослин в сільському
господарстві, а також як каталізатор у
органічному синтезі.

Найбільш близьким за хімічною суттю і
досягнутим результатом до винаходу, що
передбачається, є спосіб одержання нітрату
тетраамініцинку $np(YNH_3)pfO_3)_2$ [1]. Нітрат
тетраамініцинку одержували шляхом
кристалізації з насиченого розчину
гідратованого $Zn(NO_3)_2$ у концентрованому
водному аміаку при охолодженні до $0^\circ C$.

Недоліком способу-прототипу є те, що
виділити фосфат акваамініцинку шляхом
кристалізації при охолодженні неможливо
внаслідок високої розчинності коорди-
наційної сполуки цинку із монофосфатним
аніоном у концентрованому водному
розчині аміаку.

Метою винаходу є одержання сполуки,
що містить у одній молекулі макро- та

У С

О

О

мікроелементи живлення рослин і яка проявляє біологічну активність, а також за Гтлпечення високого виходу цільового продукту і підвищення ефективності (продуктивності) способу.

5

Поставлена мета досягається тим, що цільовий продукт бруто-складу $Zr_3(PO_4)_3 \cdot xH_2O$ - твердий кристалічний фосфат аквааміацінку одержують наступним способом:

1 В якості вихідних реагентів використовують кристалічний фосфат цинку тетрагідрат $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, концентрований водний розчин аміаку і метанол.

2. Синтез проводять у наступному порядку. Наважку $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ повністю розчиняють у водному концентрованому аміаку. До розчину, що утворився, додають метанол. При цьому утворюється рухлива безбарвна донна фаза, яка на протязі 15-50 хвилин твердне, перетворюючись у кристалічну речовину білого кольору. Потім маточний розчин зливають, осад сушать до постійної маси при 25-40°C. Одержують дрібнокристалічну полідисперсну речовину, що відповідає бруто-формулі



В табл. 1 приведено співставлення способу, що пропонується, із описом відомих способів, в яких використовують найбільш поширені прийоми виділення аміакатів цинку із розчину шляхом введення різного роду осаджувачів.

із ггорівнювальнот характеристики відомих способів і того, що пропонується, слідує, що різниця між ними полягає у способі виділення кристалічного продукту із розчину. Жоден із прийомів, що описані у відомих способах, не приводить до виділення фосфату тетрааміацінку внаслідок його високої розчинності у водному концентрованому аміаку.

Проведення синтезу $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4NH_3 \cdot x(1-3)H_2O$ із використанням інших органічних розчинників значно сповільнює процес кристалізації донної фази, що приводить до зниження ефективності (продуктивності) способу (табл.2).

Далі вивчені умови синтезу фосфату аквааміацінку, які забезпечують високий вихід цільового продукту, стехіометричність його складу та високу продуктивність способу.

Результати досліджень по визначенню оптимальної дози органічного розчинника (метанолу) приведено в табл.3. В якості

вихідної речовини використовували трьохзаміщений фосфат цинку тетрагідрат бруто-складу $3,0 ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 4,2H_2O$. Розчин тетрааміакату цинку одержували шляхом розчинення 180 г вихідної речовини в 300 мл концентрованого водного розчину аміаку (22,5 мас. %).

із даних, приведених в табл.3, випливає, що продукт складу, близького до стехіометричного, утворюється при використанні дози метанолу 5,7-2,9 г на 1 г ZnO у аміачно-цинковому розчині. При цьому вихід цільового продукту складає 99,9-99,7% по ZnO та 100-99,8% по P_2O_5 . Оптимальною можна вважати дозу 2,9 г метанолу на 1 г ZnO в аміачно-цинковому розчині, яка забезпечує вихід продукту і утворення фосфату моноаквааміацінку, що містить найбільше поживних речовин (табл.4).

За даними рентгенографічного аналізу (табл.5), синтезований фосфат аквааміацінку представлений однією фазою, тобто являється індивідуальною речовиною.

Рентгенограма вихідного фосфату цинку тетрагідрату співпадає з рентгенограмою для а-гопеїту з орторомбічним типом кристалічної решітки і слідує, що параметрами елементарної комірки - a =

$$= 10,66 \text{ \AA}; b = 18,36 \text{ \AA}; c = 5,04 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ;$$

$V = 979,6 \text{ \AA}^3$. Одержаний за способом, що пропонується, фосфат аквааміацінку складу $[Zn_3(NH_3)_4(H_2O)_4(PO_4)_2]$, згідно з результатами наших розрахунків, має моноклінний тип кристалічної решітки, параметри елементарної комірки якої такі: a =

$$= 9,91; b = 17,81; c = 4,51 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90,18^\circ;$$

$$V = 795,8 \text{ \AA}^3.$$

Згідно з відомими уявленнями, для атому цинку найбільш характерна четверта координація (площинна модель). Як ми допустили, о фосфаті аквааміацінку є два типи атомів цинку, що мають відмінності у координаційному оточенні. У молекулі речовини два атоми Zn з'єднані одним зв'язком з NH₃, а один (серединний) атом має два зв'язки з аміногрупами. Останні координаційні місця зайняті атомами кисню, що входять в склад оксифосфатного тетраедра 1 молекул води. Для сполук такого типу, що містять угруповання, схильні до утворення численних водневих зв'язків (NH₃, H₂O), характерна полімерна будова. Перемінний вміст молекул води у фосфатах аквааміацінку пов'язаний з тим, що при різних умовах синтезу одержують речовини з

різною довжиною полімерних ланцюжків, у кінцевих групах яких атом цинку утворює зв'язок з H_2O .

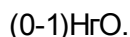
Викладені вище міркування підтверджуються також даними інфрачервоної спектроскопії, що приведені в табл.6.

Зокрема, встановлено, що внаслідок координації молекули аміаку до йону металу (Zn^{2+} відбувається зміщення смуги валентних коливань з 3336 і 3414 см^{-1} (для вільного 10 BH_3) до 3212 см^{-1} , також змінюється положення смуг деформаційних коливань NH_3 . У ізольованій молекулі вони знаходяться у області 1628 см^{-1} (антисиметричні) і 950 см^{-1} (симетричні). У фосфаті акваамінцинку для 15 координованого аміаку спостерігаються наступні частоти деформаційних коливань $\text{as-} 1612 \text{ см}^{-1}$ і $\text{ds-} 1300 \text{ см}^{-1}$. Поява смуги при 1990 см^{-1} на ІЧ спектрі фосфату акваамінцинку відповідає формуванню у 20 кристалах внутрішньомолекулярного водневого зв'язку у структурах із спряженими зв'язками.

Спрощення спектру у області коливань оксифосфатного тетраедру вказує на більш 25 міцне його зв'язування з катіоном Zn^{2+} .

За даними термічного аналізу, видалення води і аміаку із фосфату моноакваамінцинку починається одночасно, причому на етапі $115\text{--}290^\circ\text{C}$ виділяється ~ 3 моль 30 аміаку і $\sim 0,9$ моль H_2O , а повне видалення аміаку відбувається при $\sim 480^\circ\text{C}$. Це є непрямым свідченням того, що і H_2O і H_2O зв'язані з атомом Zn координаційними зв'язками приблизно однакової сили.

Таким чином, комплексом фізико-хімічних методів підтверджено, що склад синтезованих фосфатів акваамінцинку можна виразити формулою



Синтезований фосфат акваамінцинку містить макро-1 мікроелементи (цинк, азот, фосфор) і може бути використаний у якості мікродобрива або біологічно активної сполуки.

В табл. 7 і 8 приведені результати агрохімічних досліджень дії фосфата акваамінцинку на ефективність розвитку кукурудзи і на ріст та розвиток люпину після обробки його насіння.

Дослідження проведені у порівнянні із цинкмістким препаратом $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, який традиційно використовується у сільському господарстві. Встановлено, що фосфат акваамінцинку збільшує схожість проростків кукурудзи на 12%, висоту рослин

на стадії трьох листків а також середню масу однієї рослини. При цьому важливо, що позитивні результати спостерігаються і при дозі цинку у вигляді фосфату акваамінцинку, меншій у 2 рази ($1,5 \text{ кг Zn}$ на 1 га), ніж у вигляді $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Після обробки фосфатом акваамінцинку насіння люпину білого спостерігається збільшення схожості на 4%, а також збільшується вміст абсолютно сухої речовини у листях на стеблах рослин.

Така дія фосфату акваамінцинку пов'язана з тим, що у молекулі сполуки одночасно знаходяться три елементи живлення рослин, а її будова близька до будови хелатних речовин, що проявляють біологічну активність по відношенню до рослин.

Нижче приведені приклади реалізації способу одержання фосфату акваамінцинку.

Приклад 1. Наважку 10 мас.ч. трьохзаміщеного фосфату цинку тетрагідрату ($53,3\% \text{ ZnO}$) розчиняли повністю в 17 об.ч. концентрованого водного аміаку ($22,5 \text{ мас.}\%$). До одержаного розчину додали 98% -ний розчин метанолу із розрахунку $2,9 \text{ г СН}_3\text{ОН}$ на 1 г ZnO у вихідному розчині, що відповідає $15,5 \text{ мас.ч.}$ ($19,5 \text{ об.ч.}$) органічного розчинника. При цьому на дні колби утворилась рухлива безбарвна донна фаза, яка на протязі $15\text{--}20 \text{ хв.}$ твердла, перетворюючись у дрібнокристалічну речовину білого кольору. Маточний розчин потім зливали, осад сушили при 40°C до постійної маси.

У результаті одержали полідисперсну речовину білого кольору складу: $51,5\% \text{ ZnO}$, $30,0\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $14,4\% \text{ NH}_3$, $4,1\% \text{ H}_2\text{O}$. Молекулярна формула, за даними фізико-хімічних досліджень $[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{OXP}_2\text{O}_4)_2]$. Вихід продукту: по ZnO - $99,7\%$; по P_2O_5 - $99,8\%$.

Приклад 2. Наважку 10 мас.ч. трьохзаміщеного фосфату цинку тетрагідрату ($53,3\% \text{ ZnO}$) розчиняли повністю в 17 об.ч. концентрованого водного аміаку ($22,5 \text{ мас.}\%$). До одержаного розчину додали 98% -ний розчин метанолу із розрахунку $5,1 \text{ г СН}_3\text{ОН}$ на 1 г ZnO у вихідному розчині, що відповідає $27,2 \text{ мас.ч.}$ ($34,3 \text{ об.ч.}$) органічного розчинника. При цьому на дні колби утворилась рухлива безбарвна донна фаза, яка на протязі $20\text{--}40 \text{ хв.}$ твердла, перетворюючись у дрібнокристалічну речовину білого кольору. Маточний розчин потім зливали, осад сушили при 30°C до постійної маси. В результаті одержали полідисперсну речовину білого кольору складу: $49,6\% \text{ ZnO}$, $28,9\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $13,8\% \text{ NH}_3$, $7,7\% \text{ H}_2\text{O}$. Молекулярна формула, за даними комплексом фізико-хімічних досліджень:

[Zn₃(NH₃MH₂O)₂(PO₄)₂]. Вихід продукту: по ZnO - 99,9%, по P₂O₅ - 99,9%.

Гі р и к л а д 3. Наважку 10 мас.ч. ір'юхзаміщеного фосфата цинку тетрагідрату (53,3% ZnO) розчиняли повністю в 17 5 об.ч. концентрованого водного аміаку (22,5 мас. %). До одержаного розчину додали 98%-ний розчин метанолу із розрахунку 5,7 г СН₃ОН на 1 г ZnO у вихідному розчині, що відповідає 30,4 мас.ч. (38,3 об.ч.) органічного 10 розчинника. При цьому на дні колби утворюється рухлива донна фаза, яка твердне на протязі 30-50 хв, перетворюючись у дрібнокристалічну речовину білого кольору. Маточний розчин потім зливали, осад суши- 15 ли при 30°C до постійної маси.

У результаті одержали дрібнокристалічну речовину білого кольору складу: 47,5% ZnO, 27,6% P₂O₅, 13,3% NH₃, 11,6% H₂O. Молекулярна формула, згідно з даними ком- 20 плексу фізико-хімічних досліджень,

[Zn₃(NH₃MH₂O)₂ • (PO₄/fc) * 1,1H₂O. Вихід продукту по ZnO - 99,9%, по P₂O₅ - 100%.

Таким чином, вперше одержали кристалічний фосфат акваамінцинку, який проявляє біологічну активність на розвиток та ріст кукурудзи та люпину білого.

Речовина представлена Індивідуальною фазою, що відрізняється параметрами та об'ємом елементарної комірки кристалічної решітки, порядком зв'язків груп, що її складають.

До переваг способу одержання фосфату акваамінцинку відносяться:

- кристалізація цільового продукту після введення метанолу відбувається на протязі 15~50 хв, що забезпечує високу продуктивність способу;

- спосіб, що пропонується, забезпечує 99,7-99,9%-ний вихід продукту по ZnO та P₂O₅. При цьому аміачні розчини можна використовувати повторно.

Т а б л и ц я 1

Співставлення способу, ідо пропонується для одержання фосфату акваамінцинку, з описами відомих способів

п/п	Вихідні реагенти	Осаджувачі	Склад твердої фази
1	ZnCl ₂ (к), NH ₃ * H ₂ O (розчин)	KCl (к)	[ZN(N ₄) ₄]Cl ₂
2	ZnI ₂ (к), NH ₃ * H ₂ O (розчин)	кім	[2ЦМНЗ)А]/2
3	Zn ₂ SO ₃ (розчин)	МНЗ(газ)	[Zn(NH ₃) ₃ • S ₂ O ₃] • НгО
4	Zn(NO ₃) ₂ • 3H ₂ O. H ₂ O	ІМНЗ • НгО (розчин)+ +охолодження до 0°C	[Zn(NH ₃ MNO ₃) ₂
5	Zn ₃ (PO ₄) ₂ МН?О(к), ІМНЗ * НгО (розчин)	•) KCl(к); Кі(к); 1 1 ІМНЗ(газ); [ІМНЗ • НгО Орозчин+ J охолодження до 0°C J	Утворення твердої фази не спостерігається
6	Спосіб, що пропонується: Zn ₃ (PO ₄) ₂ • 4H ₂ O(к); NH ₃ * НгО (розчин)	СНЗСН (розчин)	[Zn ₃ (PO ₄) ₂ (NH ₃ MH ₂ O)]

25

Т а б л и ц я 2

Вплив природи органічних розчинників на тривалість кристалізації донної фази і склад продуктів синтезу

Розчинники	Тривалість кристалізації данної фази, діб	Брутто-склад продуктів синтезу
Метанол Етанол Пропанол-1	15-50 хв. 3 18	Zn ₃ (PO ₄) ₂ • 4.0NH ₃ • 3,3 H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₂ • 4,5NH ₃ • 3.6H ₂ O Zn ^А POAk • 4.0NH ₃ • 2,2H ₂ O

Продовження табл.2

Розчинники	Тривалість кристалізації данної фази, діб	Брутто-склад продуктів синтезу
Пропанол-2	5	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 3,9NH_3 \cdot 2,4H_2O$
Бутанол-1	20	$ZnsKPOAk \cdot 3,9NH_3 \cdot 1,6H_2O$
Метилетилкетон	7	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 3,7NH_3 \cdot 2,3H_2O$
Диметилкетон	3	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4,4NH_3 \cdot 3,0H_2O$

Таблиця 3

Вивчення впливу дози метанолу на склад і вихід фосфату акваамінцинку

Доза метанолу гCH ₃ OH	Брутто-склад продуктів	Вихід цільового продукту в % по	
		ZnO	P ₂ O ₅
1 гZnO			
5.7	3.0 ZnO • P ₂ O ₅ • 4.0NH ₃ • 3.3H ₂ O	99.9	100,0
5,1	3.0 ZnO • P ₂ O ₅ • 4,0NH ₃ • 2,1H ₂ O	99,9	99,9
4.3	3.0 ZnO • P ₂ O ₅ • 3.9NH ₃ • 2.1H ₂ O	99.8	99,8
2.9	3,0 ZnO • P ₂ O ₅ • 4.0NH ₃ • 1,1H ₂ O	99.7	99,8
1.4	3,0 ZnO • P ₂ O ₅ • 3.8NH ₃ • 1.0H ₂ O	98.4	98,5

Таблиця 4

Вміст поживних речовин у фосфатах акваамінцинку

Брутто-склад фосфатів акваамінцинку	Вміст поживних речовин, мас. %			
	ZnO	P ₂ O ₅	NH ₃	
3.0 ZnO • P ₂ O ₅ • 4.0NH ₃ • 3,3H ₂ O	47.53	27,63	13.26	88.42
3,0 ZnO • P ₂ O ₅ • 4,0NH ₃ • 2,1 H ₂ O	49,62	28,85	13,84	92,31
3.0 ZnO • P ₂ O ₅ • 4.0NH ₃ • 1.1 H ₂ O	51,50	29.95	14,37	95.82

5

Таблиця 5

Рентгенограми вихідного гпз(PO₄)₂ • 4H₂O і фосфату акваамінцинку, який одержаний на його основі

2пз(PO ₄) ₂ • 4H ₂ O ■		гпз(PO ₄) ₂ • 4,0NH ₃ • 1.1 H ₂ O	
d.A ^o	1/1o	d.A ^o	1/1o
5,25	4	4,31	47
5.04	10	3,97	100
4,80	13	3,80	21

Продовження табл.5

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$		$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4.0NH_3 \cdot 4H_2O$	
0 d, Å	1/10	0 d, Å	1/10
4,53	60	3,39	82
4,37	32	3,29	61
3,99	19	2,96	49
3,85	10	2,83	26
3,62	10	2,62	29
3,44	31	2,56	14
3,36	44	2,47	13
3,11	8	2,39	9
3,00	4	2,23	13
2,94	9	2,15	5
2,84	100	2,02	20
2,63	20	1,980	21
2,60	31	1,931	7
2,59	22	1,903	12
2,51	24	1,837	8
2,41	12	1,738	23
2,33	8	1,703	16
2,26	22	1,663	10
2,19	5	1,582	12
2,15	8	1,548	5
2,00	14	1,506	8
1,989	19	1,487	10
1,929	34	1,436	6
1,810	18	1,423	5
1,771	4	1,408	4
1,722	6	1,370	2
1,689	10		
1,661	9		
1,631	8		
1,610	7		

Таблиця 6

-i

Частоти (см⁻¹) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах вихідного
 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і фосфату акваамінінціку

Вихідний $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Pn_3(PO_4)_2(H_2O)(NH_3)_4$	Віднесення
3727 ер. 3473 с. 3367 ер. - • 3147 пл. -	3755 ср. - 3333 ср. 3212 с. 3160 с. 3087 пл.	$\nu(H_2O)$ ВІЛЬН.) $\wedge(K_2O)$ $\nu_i(H_2O)$, $\nu_{as}(NH_3)$ $\nu(NH_3)$ 2г* (H₂O') 2ν/2 (H ₂ Cl)

Продовження табл. 6

Вихідний $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$[Zn_3(PO_4)_2(H_2OxNH_3)_4]$	Віднесення
-	2600 ел.	$2<5s(NH_3)(?)$
2320 ел.	2327 ср.	складна частота
-	1990 ср.	$1>(OH^*)$
1640 ел.	1642 ср.	*,
1620 ср.	1612 ср.	
1600 ср.	-	
1587 ел.	-	
-	1300 с.	$\delta>(NH_3)$
1093 с.	1100 ел.	 Г
1066 с.	1025 с.	
1005 с.	-	 1
993 с.	982 пл.сл.	
940 с.	942 пл.сл.	Г
920 с.	-	
-	842 пл.	
760 ел.	-	 у
747 ел.	-	
733 ел.	-	
720 ел.	727 с.	
607 ел.	607 с.	- ν РОН)
600 с.	-	
500 ср.	563 с.	
-	533 с.	
473 пл.	480 с.	к
413 ел.	460 с.	
	-	Г

с - сильна, ср - середня, ел - слабка, пл - плече

Т а б л и ц я 7

Вплив добавок, що містять цинк, на ефективність розвитку проростків кукурудзи

Варіанти що порівнюються	Схожість, %	Висота рос- тин на стадії 3-х листків, см	Середня вага рослини, г	
			сирої	сухої
$00H(NPK)+ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (3 кг Zn на 1 га)	44	16.1	0,37	0,06
Фон (NPK)+ фосфат акваамінцинку (1,5 кг Zn на 1 га)	- 56	14,9	0,48	0,10
Фон (NPK)+ фосфат акваамінцинку (3 кг Zn на 1 га)	56	21,3	0.68	0.12

Т а б л и ц я 8

Вплив збагачення *насіння* люпину білого солями, що містять цинк, на ріст та розвиток рослин

Варіанти, що порівнюються	Схожість. %	Висота рослин, см	Довжина корінців, см	Вміст абсолютно сухо.Т речовини у органах рослин .%		
				листя	коріння	стебло
Обробка сульфатом цинку	91.2	25.9	15.4	13.8	11,4	10.7
Обробка фосфатом акваамінцинку	94,7	25,7	13.6	15,3	13,5	12.0

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор М.Керецман

Замовлення 4099

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, КиТв-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101